

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43770

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	L L Y	7142-4 J		
23/08	L C D	7107-4 J		
	L C N	7107-4 J		

// (C 0 8 L 53/02
23: 08

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-223613

(22)出願日 平成3年(1991)8月9日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 竹内 資和

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 中村 道雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 竹崎 敬之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、柔軟性、機械的強度、透明性に優れ、かつ高周波融着可能な熱可塑性エラストマー組成物を提供すること。

【構成】 (イ) 共役ジエンとビニル芳香族化合物よりなり、特定の構造を有するブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和された水添ジエン系共重合体10～90重量%、

(ロ) 酢酸ビニルの含有率が10重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル共重合体10～90重量%、および

(ハ) ポリオレフィン系樹脂0～35重量%〔ただし、(イ) + (ロ) + (ハ) = 100重量%〕、を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 下記(イ-1)、(イ-2)および(イ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジェン系共重合体10～90重量%、

(イ-1)：ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジェン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジェンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる

(A)－(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジェンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなる(A)－(B)－(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)－(B)－(A)ブロック共重合体であって、

①ビニル芳香族化合物／共役ジェンの割合が重量比で5～60／95～40、

②(A)成分および必要に応じて構成される(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3～50重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、

③(B)成分中の共役ジェン部分のビニル結合含量が40%を超える、ブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して前記(A)、

(B)または(C)のうちの少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5万～60万である水添ジェン系共重合体。

(イ-2)：分子中に重合体ブロック(D)、(E)および(F)をそれぞれ1個以上有し〔ただし、(D)はビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、(E)はビニル結合含量が30～70%の共役ジェン重合体ブロック、

(F)はビニル結合含量が30%未満のポリブタジエン重合体ブロックを示す)、ブロック共重合体中の重合体ブロック(D)の含量が10～50重量%、重合体ブロック(E)の含量が30～80重量%、重合体ブロック(F)の含量が5～30重量%であるブロック共重合

体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して、前記(D)、(E)または(F)のうちの少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が4万～70万である水添ジェン系共重合体。

(イ-3)：ビニル結合含量が20%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(G)、共役ジェン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物－共役ジェン共重合体ブロックであって、共役ジェン部分のビニル結合含量が25～95%である重合体ブロック(H)からなり、ブ

ロック構造が〔(G)－(H)－(G)〕_pまたは〔(G)－(H)〕_q(ただし、pは1以上、qは2以上の整数を示す)で表されるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5万～60万である水添ジェン系共重合体。

(ロ) 酢酸ビニルの含有率が10重量%以上のエチレン－酢酸ビニル共重合体10～90重量%、ならびに

(ハ) ポリオレフィン系樹脂0～35重量%〔ただし、(イ)＋(ロ)＋(ハ)＝100重量%〕を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機械的強度、透明性、耐熱性、柔軟性に優れ、かつ高周波融着可能な熱可塑性エラストマー組成物に関し、さらに詳細には優れたゴムの性質を有する水添ジェン系共重合体と高周波融着の良好なエチレン－酢酸ビニル共重合体とポリオレフィン系樹脂とを主体とする高周波融着可能な熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、エチレン－酢酸ビニル共重合体は、高周波融着可能な材料として知られており、柔軟性を必要とする用途へは、酢酸ビニル含量の高いエチレン－酢酸ビニル共重合体を用いることで要求を満たしている。しかしながら、高周波融着性、柔軟性を付与し、かつ耐熱性を必要とする用途では、エチレン－酢酸ビニル共重合体を用いることはできない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、耐熱性、柔軟性、機械的強度、透明性に優れ、かつ高周波融着可能な熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ)下記(イ-1)、(イ-2)および(イ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジェン系共重合体10～90重量%、

(イ-1)：ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジェン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジェンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる

(A)－(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジェンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなる(A)－(B)－(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)－

(B)－(A)ブロック共重合体であって、

①ビニル芳香族化合物／共役ジェンの割合が重量比で5

～60/95～40、

② (A) 成分および必要に応じて構成される (C) 成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3～50重量%、かつ (A) 成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、

③ (B) 成分中の共役ジエン部分のビニル結合含量が40%を超える、ブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して前記 (A)、

(B) または (C) のうちの少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5万～60万である水添ジエン系共重合体。

(イ-2) ; 分子中に重合体ブロック (D)、(E) および (F) をそれぞれ1個以上有し [ただし、(D) はビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、(E) はビニル結合含量が30～70%の共役ジエン重合体ブロック、

(F) はビニル結合含量が30%未満のポリブタジエン重合体ブロックを示す)、ブロック共重合体中の重合体ブロック (D) の含量が10～50重量%、重合体ブロック (E) の含量が30～80重量%、重合体ブロック (F) の含量が5～30重量%であるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して、前記 (D)、(E) または (F) のうちの

少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が4万～70万である水添ジエン系共重合体。 (イ-3) ; ビニル結合含量が20%以下であるポリブタジエン重合体ブロック (G)、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25～95%である重合体ブロック (H) からなり、ブロック構造が [(G) - (H) - (G)]_p または [(G) - (H)]_q (ただし、pは1以上、qは2以上の整数を示す) で表されるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5万～60万である水添ジエン系共重合体。

(ロ) 酢酸ビニルの含有率が10重量%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体10～90重量%、ならびに

(ハ) ポリオレフィン系樹脂0～35重量% [ただし、(イ) + (ロ) + (ハ) = 100重量%] を含有する熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

【0005】以下、本発明の熱可塑性エラストマー組成

物を構成要件別に説明する。

(イ) 成分

(イ) 成分は、前記 (イ-1)、(イ-2) および (イ-3) の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジエン系共重合体から構成され、その配合量は、全組成物中に10～90重量%、好ましくは15～80重量%、さらに好ましくは20～75重量%である。(イ) 成分の配合量が10重量%未満では柔軟性が劣り、一方90重量%を超えると耐熱性が劣るものとなる。ここで、(イ) 成分をさらに (イ-1)、(イ-2)、(イ-3) に分けて説明する。

【0006】(イ-1) 成分 ;

(イ-1) 水添ジエン系共重合体に用いられるビニル芳香族化合物としては、スチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。また、(イ-1) 水添ジエン系共重合体に用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、より好ましくは1,3-ブタジエンである。

【0007】本発明の (イ-1) 水添ジエン系共重合体は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック (A) と、共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック (B) とからなる (A) - (B) ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック (C) とからなる (A) - (B) - (C) ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック (A) からなる (A) - (B) - (A) ブロック共重合体からなるが、まず全モノマー中のビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5～60/95～40、好ましくは7～50/93～50であることが必要である。ビニル芳香族化合物の含有量が5重量%未満では、得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングし易くなるほか、他の樹脂とブレンドした場合、成形外観が劣る。一方、ビニル芳香族化合物の含有量が60重量%を超える場合、樹脂状となり、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果、特に低温耐衝撃性が不足する。

【0008】また、ビニル芳香族化合物重合体ブロック (A) と必要に応じて構成されるテーパーブロック

(C)の合計量は、ブロック共重合体全体の3~50重量%、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは5~25重量%、かつ(A)成分は少なくとも3重量%、好ましくは5~15重量%である。前記(A)成分あるいは(A)成分と(C)成分との合計量が3重量%未満では、得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングし易くなるほか、他の樹脂とブレンドした場合、成形外観に劣るものとなり、一方50重量%を超えると樹脂状となり、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果が不足し、特に低温耐衝撃性が不足する。さらに、共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック

(B)中の共役ジエン部分のビニル結合含量は40%を超える量、好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。このビニル結合含量が40%以下では、樹脂に対する柔軟改良性効果が低下する。

【0009】なお、前記(A)-(B)ブロック共重合体、(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、あるいは(A)-(B)-(A)ブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して下記一般式で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であつてもよい。

$[(A)-(B)]_n-X$ 、

$[(A)-(B)-(C)]_n-X$ 、または

$[(A)-(B)-(A)]_n-X$

(式中、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。)この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0010】さらに、本発明の(イ-1)水添ジエン系共重合体は、ブロック(B)の共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、80%未満では耐熱性、耐候性、耐オゾン性に劣るものとなる。さらに、本発明の(イ-1)水添ジエン系共重合体は、数平均分子量が5万~60万、好ましくは8万~50万であり、5万未満では、エラストマー組成物の機械的強度、耐熱性が低下し、一方60万を超えると、流動性、加工性が低下し表面外観の低下などを招来することになる。なお、本発明の(イ-1)水添ジエン系共重合体は、230℃、12.6kgの荷重で測定したメルトフローレートが好ましくは0.1g/10分以上、さらに好ましくは0.5g/10分以

上であり、0.1g/10分未満ではペレット化が困難となる。本発明に使用される(イ-1)水添ジエン系共重合体は、例えば特開平3-72512号公報に開示されている方法によって得ることがきる。

【0011】(イ-2)成分；

(イ-2)成分に使用される芳香族ビニル化合物、共役ジエンは、前記(イ-1)成分に使用されるものと同様である。ここで、(イ-2)水添ジエン系共重合体を構成する重合体ブロック(D)は、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックまたは芳香族ビニル化合物が90重量%以上の共役ジエンとの共重合体の共役ジエン部分の80%以上が水素化された重合体ブロックである。重合体ブロック(D)の芳香族ビニル化合物含量が90重量%未満では、耐候性が低下し好ましくない。重合体ブロック(D)の含量は、10~50重量%、好ましくは15~45重量%であり、また重合体ブロック(D)の数平均分子量は、好ましくは5,000~70,000である。重合体ブロック(D)の含量が10重量%以下では、耐熱性の改良が不充分であり、一方50重量%を超えると、柔軟性が低下する。

【0012】また、(イ-2)水添ジエン系共重合体を構成する重合体ブロック(E)の含量は、30~80重量%、好ましくは35~70重量%、ビニル結合含量は30~90%、好ましくは40~70%、数平均分子量は30,000~300,000であつて、共役ジエン部分の二重結合を80%以上水素化された共役ジエン重合体ブロックである。重合体ブロック(E)は、共役ジエン部分の二重結合が100%水素化されることによって、エチレン、ブテン-1がランダムに共重合された重合体ブロックとなる。重合体ブロック(E)となる水素化前の共役ジエンブロックのうち、ポリブタンにおいて、ビニル結合含量が30%未満では、水素化されるとポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われ、一方90%を超えると、水素化されるとガラス転移温度が高くなり、ゴムの性質が失われて好ましくない。水素化前のブロック共重合体中の重合体ブロック(E)の含量が30重量%未満では、柔軟性が低下し、一方80重量%を超えると、加工性が低下する。

【0013】さらに、(イ-2)成分の水添ジエン系共重合体を構成する重合体ブロック(F)は、その含量は5~30重量%、好ましくは5~25重量%、ビニル結合含量は30%未満、好ましくは3~20%、数平均分子量は好ましくは10,000~300,000のポリブタジエンブロックの該ブタジエン部分の二重結合を80%以上水素化された重合体ブロックである。重合体ブロック(F)中の水素化前のポリブタジエンのビニル結合含量が30%以上では、水素化されると樹脂的性質が失われ、またブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。また、水素化前のブロック共重合体中の重合体ブロック(F)の含量が5重量%未満

では、機械的強度が低下し、一方30重量%を超えると、柔軟性が劣り、好ましくない。本発明の(イー2)水添ジエン系共重合体の数平均分子量は、4~70万、好ましくは5~50万であり、4万未満では得られる組成物の機械的強度、耐熱性が低下し、一方70万を超えると流動性、加工性が低下し、表面外観の低下を招来することになる。

【0014】なお、(イー2)成分を構成するブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体ブロック(D)、(E)または(H)のうち、少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、例えば下記一般式で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(D)-(E)-(F))_n-X]$ 、または

$[(D)-(E)-(F))_X-(D)-(E)]$

式中、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示し、使用されるカップリング剤も、(イー1)成分で使用されるものと同様である。本発明に使用される(イー2)水添ジエン系共重合体は、例えば特開平2-133406号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0015】(イー3)成分；

(イー3)成分に使用されるビニル芳香族化合物、共役ジエンは、前記(イー1)成分で使用されるものと同様である。ここで、本発明に使用される(イー3)成分である水添ジエン系共重合体は、ビニル結合含量が20%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(G)と、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%である重合体ブロック(H)からなり、かつブロック構造が $[(G)-(H)-(G))_p]$ または $[(G)-(H))_q]$ (ただし、pは1以上、qは2以上の整数を示す)で表される直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合を80%以上水素添加することによって得られるものである。

【0016】(イー3)成分中のブロック(G)は、水素添加により通常の低密度ポリエチレン(LDPE)に類似の構造を示す結晶性のブロックとなる。ブロック

(G)中のビニル結合含量は20%以下であるが、好ましくは18%以下、さらに好ましくは15%以下である。ブロック(G)のビニル結合含量が20%を超えると、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、(イー3)成分の力学的性質が劣るために好ましくない。また、ブロック(H)は、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加によりゴム状のエチレン-ブテン共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

【0017】なお、ブロック(H)に使用されるビニル

芳香族化合物の使用量は、ブロック(H)を構成する単量体の35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えるとブロック(H)のガラス転移温度が上昇し、(イー3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、ブロック(H)のブタジエン部分のビニル結合含量は、25~95%、好ましくは25~75%、さらに好ましくは25~55%であり、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加後、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、(イー3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。

【0018】(イー3)成分中に占めるブロック(G)およびブロック(H)の比率は、通常、ブロック(G)5~90重量%、好ましくは10~85重量%、ブロック(H)95~10重量%、好ましくは90~15重量%である。ブロック(G)が5重量%未満、ブロック(H)が95重量%を超える場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、(イー3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、ブロック(G)が90重量%を超え、ブロック(H)が10重量%未満の場合には、(イー3)成分の硬度が上昇し、好ましくない。

【0019】さらに、本発明で使用される(イー3)水添ジエン系共重合体は、ブロック(G)およびブロック(H)のブタジエン部分の二重結合の少なくとも80%、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、80%未満では、耐熱性、耐候性が劣るものとなる。なお、ブロック(G)およびブロック(H)の重量平均分子量は、通常、5,000以上、好ましくは10,000以上、さらに好ましくは15,000以上であることが望ましく、5,000未満では、(イー3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。本発明の(イー3)水添ジエン系共重合体の数平均分子量は、5~60万、好ましくは10~50万であり、5万未満では得られる組成物の機械的強度、耐熱性、流動性、加工性が低下し、表面外観が低下し、一方60万を超えると流動性、加工性が低下し、表面外観が低下することになる。

【0020】なお、水素化する前のブロック共重合体である $(G)-(H)-(G)$ ブロック共重合体あるいは $(G)-(H)$ ブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して前記(G)、(H)のうち少なくとも一つの重合単位ブロックからなる重合体と結合し、例えば下記一般式で表される重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(G)-(H))_n-X]$

$[(G)-(H)-(G))_n-X]$

(式中、n、Xは前記に同じ)また、カップリング剤も、前記(イー1)成分に使用される化合物と同様のものが挙げられる。本発明に使用される(イー3)水添ジ

エン系共重合体は、例えば特願平2-110477号明細書に開示されている方法によって得ることができる。

【0021】(ロ)成分

本発明に使用される(ロ)成分であるエチレン-酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル含量が10重量%以上の共重合体である。特に、本発明においては、酢酸ビニル含量が15~45重量%の範囲内にあるエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いるのが好ましい。このような共重合体のメルトインデックスは、通常、0.2~400g/10分(190℃、2.16kg荷重)、好ましくは0.5~50g/10分である。本発明の組成物中における(ロ)エチレン-酢酸ビニル共重合体の配合量は、10~90重量%、好ましくは15~80重量%、さらに好ましくは20~75重量%であり、10重量%未満では高周波融着性が劣り、一方90重量%を超えると、柔軟性が劣るものとなる。

【0022】(ハ)成分

本発明に使用される(ハ)ポリオレフィン系樹脂は、1種または2種以上のモノオレフィンを高圧法または低圧法のいずれかによる重合から得られる樹脂である。ここで、モノオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、およびこれらの混合物が挙げられ、好ましくはエチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、より好ましくはプロピレンである。

【0023】好ましい(ハ)ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテンであり、また共重合体タイプの(ハ)成分としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-プロペン、3-メチル-1-ペンテン、および5-メチル-1-ヘキセンの群から選ばれた少なくとも1種のモノオレフィンが共重合されたポリプロピレンなどが挙げられる。(ハ)ポリオレフィン系樹脂としてさらに好ましくは、ポリプロピレンおよび前記共重合体タイプのポリプロピレンである。

(ハ)ポリオレフィン系樹脂のメルトインデックスは、通常、0.1~70g/10分(230℃、2.16kg荷重)、好ましくは0.2~50g/10分である。本発明の組成物中における(ハ)ポリオレフィン系樹脂の配合量は、0~35重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%であり、1重量%以上用いると耐熱性、機械的強度に優れる効果を有するが、35重量%を超えると、柔軟性が劣るものとなる。

【0024】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋などの架橋を行うこともできる。また、本発明の熱可塑性エラストマー

組成物には、通常の熱可塑性エラストマーに用いられる添加剤を必要に応じて添加することができる。この添加剤としては、例えばフタル酸エステルなどの可塑剤、ゴム用軟化剤、シリカ、タルク、ガラス繊維などの充填剤または補強剤、そのほか酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、着色剤、顔料、核剤など、またこれらの混合物が挙げられる。そのほか、必要に応じて、ゴム状重合体、例えばSBR、NBR、BR、EPT、EPR、NR、IR、1,2-ポリブタジエン、AR、CR、IIRなどを添加することができる。また、そのほか必要に応じて前記(イ)~(ハ)成分以外の熱可塑性樹脂、例えばジエン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイドなどを配合することもできる。

【0025】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、通常の混練り装置、例えばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押し出し機などを用いて混練りされるが、この混練り装置は、密閉式あるいは開放式であってもよいが、不活性ガスによって置換できるタイプが好ましい。なお、混練り温度は、混合する成分がすべて熔融する温度であり、通常、160~250℃、好ましくは180~240℃の範囲であることが望ましい。また、混練り時間は、構成成分の種類、量および混練り装置に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどを混練り装置として使用する場合には、通常、約3~10分程度である。さらに、混練りするにあたり、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りしたのち、残りの成分を添加し混練りする多段階混練り法を採用することもできる。また、本発明の組成物の成形加工には、従来公知の方法、例えば押し出し成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、カレンダー加工などにより、実用上有用な成形品に加工することができる。また、必要に応じて、塗装、メッキなどの加工を施すこともできる。

【0026】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、優れた高周波融着性、透明性、耐熱性、耐衝撃性、加工性、しなやかさ、低温特性、温度依存性、相溶性、塗装性、印刷性、ホットスタンプ性、深絞り性、耐熱水性、ゴム弾性、ゴム感触、可撓性、滑り抵抗性、耐ストレスクラック性などを生かして、種々の用途に利用することができる。例えば、①食肉鮮魚用トレイ、青果物パック、冷蔵食品容器などのシート用途、②食品包装、日用雑貨包装、工業資材包装、各種ゴム製品、樹脂製品、布帛類、皮革製品などのラミネート、紙おむつなどに用いられる伸縮テープなどのフィルム用途、③ホース、チューブ、ベルトなどの用途、④スポーツシューズ、レジャ

ーシューズ、ファッションサンダル、皮靴などの履物用途、⑤テレビ、ステレオ、掃除機などの家電用品用途、⑥バンパー部品、ボディーパネル、サイドシールなどの自動車用内外装部品用途、⑦道路舗装材、防水シート、配管コーティングなどのアスファルトブレンド用素材用途、⑧その他日用品、レジャー用品、玩具、工業用品、医療用具などの幅広い用途に用いることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中、共重合体の分析および各種の物性の評価は、次の方法で測定した。

数平均分子量

トリクロルベンゼンを溶媒として、135℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

水添率

四塩化エチレンを溶媒として用い、100MHz、¹H 20
-NMR スペクトルから算出した。

【0028】引張特性

JIS K6301に準拠し測定した。

耐熱性

厚さ2mmで2cm角のサンプルを、120℃、30分間、ギヤーオープン中でエージングし、エージング後のサンプルの収縮の有無を判定した。○は収縮率が3%未満、△は収縮率が3～6%、×は収縮率が6%より大きいものを示す。

透明性

スガ試験（株）製の多光源分光測色計を用いて、約0.4mmのシートのヘーズを測定し判定した。数値の低いものほど透明である。

柔軟性

*

* JIS K6301に準拠し、JIS A硬度を測定した。

高周波融着性

厚さ約0.4mmのシートサンプルと高周波融着の可能なエチレン-酢酸ビニル共重合体のシートサンプルとを、高周波ウエルダー装置〔山本ビニル（株）製〕を使用して高周波融着性を評価した。高周波融着したサンプルを○、高周波融着しなかったサンプルを×と評価した。

【0029】参考例

10 実施例および評価の配合処方に用いられる各種の重合体は、以下のとおりである。

エチレン-酢酸ビニル共重合体

EVA-1；〔東ソー（株）製、ウルトラセン760〕

EVA-2；〔東ソー（株）製、ウルトラセン710〕

PP

ポリプロピレン〔三菱油化（株）製、ポリプロピレンMA-4〕

PE

ポリエチレン〔三菱油化（株）製、ポリエチレンYK-30〕

SEBS

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン共重合体のポリブタジエン部分を水素添加したブロック共重合体〔シェル化学（株）製、クレイトンG1657；SEBS-1〕

軟化剤

出光興産（株）製、パラフィン系オイル、PW380

水添ジエン系共重合体

30 水添ジエン系共重合体（Q1～8）は、日本合成ゴム（株）製であり、これらQ1～8のマイクロ構造、数平均分子量、水添率は、表1に示すとおりである。

【0030】

【表1】

共重合体名称	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	Q-8
成分	イ-1	イ-1	イ-1	イ-1	イ-2	イ-3	比較	比較

13

14

ミクロ構造 (%)								
*全結合スチレン含量	5	10	30.5	30	-	-	30	5
*ブロック(A), (C) の結合スチレン含量	5	4.5	13.5	25	-	-	-	5
*ブロック(A) の結合スチレン含量	3	2	5	10	-	-	-	3
*ブロック(B) 中のビニル結合含量	81	80	78	77	-	-	77	38
*ブロック(D) の含量	-	-	-	-	15	-	-	-
*ブロック(E) の含量	-	-	-	-	70	-	-	-
*ブロック(E) 中のビニル結合含量	-	-	-	-	40	-	-	-
*ブロック(F) の含量	-	-	-	-	15	-	-	-
*ブロック(F) 中のビニル結合含量	-	-	-	-	11	-	-	-
*ブロック(G) 中のビニル結合含量	-	-	-	-	-	12	-	-
*ブロック(H) 中のビニル結合含量	-	-	-	-	-	40	-	-
数平均分子量 ($\times 10^4$)	29.5	31	29.2	11.0	20.3	24.0	15.5	63.5
水添率 (%)	98	97	99	97	95	96	97	95

【0031】注 (イ-3) 成分であるQ-6は、(G) - (H) - (G) 構造を有し、各々の数平均分子量は、ブロック (G) が 3.6×10^4 、ブロック (H) が 16.8×10^4 である。Q-7は、スチレンとブタジエンとのランダム共重合体を水素添加した水添ジェン系共重合体であり、Q-8は、(イ-1) 形の水添ブロック共重合体であるが、(B) 部分のビニル結合含量が本発明の範囲外のものである。

実施例1~13、比較例1~8

表2~4に示す配合処方を用い、190℃に温度調整されたラボプラストミルに各成分を添加し、60rpmで5分間混練りした。この混合物を排出し、熱ロールでシート化したのち、プレス成形して、一辺10cmの正方形の板とし、ダンベルカッターで切り抜いて測定用の試験片とし、各種の物性を評価した。表2~3から明らかなように、実施例1~13は、本発明の組成物であり、引張特性、耐熱性、透明性、柔軟性、高周波融着性に優れており、本発明の目的とする組成物が得られている。

【0032】これに対し、表4から明らかなように、比較例1は(イ)水添ジェン系共重合体の配合量が本発明の範囲未満の例であり、高周波融着性に優れているものの、耐熱性に劣る。比較例2は、(ロ)エチレン-酢酸ビニル共重合体の配合量が本発明の範囲未満の例であり、柔軟性に優れるものの、高周波融着性に劣る。比較例3は、(ハ)ポリオレフィン樹脂の配合量が本発明の範囲を超えている場合であり、耐熱性に優れているものの、高周波融着性、柔軟性に劣る。比較例4~6は、(イ)成分以外の水添ジェン系共重合体を用いた例であり、機械的強度、透明性、耐熱性に劣る。比較例7は、(ハ)成分が多く、柔軟性付与剤としてゴム軟化剤を添加した場合であり、耐熱性、高周波融着性に劣る。比較例8は、(イ)成分を用いない例であり、柔軟性に劣る。

【0033】

【表2】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
<u>配合処方 (部)</u>							
(イ) 成分 Q-1	20	77	47	-	-	-	-
Q-2	-	-	-	47	-	-	-
Q-3	-	-	-	-	47	-	-
Q-4	-	-	-	-	-	47	-
Q-5	-	-	-	-	-	-	47
Q-6	-	-	-	-	-	-	-
(ロ) 成分 EVA-1	77	20	47	47	47	47	47
EVA-2	-	-	-	-	-	-	-
(ハ) 成分 PP	3	3	6	6	6	6	6
PE	-	-	-	-	-	-	-
<u>物性</u>							
100%モジュラス (kgf/cm ²)	18	12	22	25	28	32	45
引張破断強度 (kgf/cm ²)	170	87	150	140	152	143	195
引張破断伸び (%)	900	1500	850	875	790	800	550
耐熱性	○～ △	○～ △	○	○	○	○	○
透明性 (ヘイズ)	15	13	20	19	21	18	21
柔軟性 (J I S A)	75	42	62	60	59	61	65
高周波融着性	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 3 4 】

* * 【 表 3 】

	実 施 例					
	8	9	1 0	1 1	1 2	1 3
<u>配合処方 (部)</u>						
(イ) 成分 Q-1	-	47	47	30	30	60
Q-2	-	-	-	-	-	-
Q-3	-	-	-	-	-	-
Q-4	-	-	-	-	-	-
Q-5	-	-	-	-	-	-
Q-6	47	-	-	-	-	-
(ロ) 成分 EVA-1	47	-	47	60	40	30
EVA-2	-	47	-	-	-	-
(ハ) 成分 PP	6	6	-	10	30	10
PE	-	-	6	-	-	-

17	18					
物性						
100%モジュラス (kgf/cm ²)	48	30	20	35	79	23
引張破断強度 (kgf/cm ²)	205	155	135	215	195	115
引張破断伸び (%)	650	835	825	820	600	1050
耐熱性	○	○	○	○	○	○
透明性 (ヘイズ)	20	23	24	18	19	21
柔軟性 (J I S A)	69	63	55	72	82	55
高周波融着性	○	○	○	○	○	○

【0035】

* * 【表 4】

	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>配合処方 (部)</u>								
(イ) 成分 Q-2	5	91	33	-	-	-	20	-
Q-7	-	-	-	47	-	-	-	-
Q-8	-	-	-	-	47	-	-	-
(ロ) 成分 EVA-1	90	4	33	47	47	47	43	90
(ハ) 成分 PP	5	5	34	6	6	6	37	10
SEBS-1	-	-	-	-	-	47	-	-
軟化剤	-	-	-	-	-	-	50	-
<u>物性</u>								
100%モジュラス (kgf/cm ²)	60	15	85	23	24	25	29	100
引張破断強度 (N)	200	100	250	75	79	89	130	160
引張破断伸び (%)	700	2000	450	250	280	500	490	405
耐熱性	×	△	○	×	×	×	×	○
透明性 (ヘイズ)	16	11	28	29	31	52	29	30
柔軟性 (J I S A)	75	39	89	65	68	72	65	92
高周波融着性	○	×	×	○	○	○	×	○

【0036】

【発明の効果】本発明の高周波融着可能な熱可塑性エラストマー組成物は、本質的に優れた熱可塑性エラストマー組成物の物性を有し、かつ極めて高周波融着性が良好であり、引張特性、耐熱性、柔軟性に優れている。本発明40

※明の高周波融着可能な熱可塑性エラストマー組成物は、上記のような優れた特性を有する材料であり、工業用品、自動車内装部品、玩具、医療用品などに好適に使用することができ、工業的に価値の高い材料である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 23:02)

(C 0 8 L 23/08

53:02

23:02)

7142-4 J

(72)発明者 柳沢 省司

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

[Claims]

[Claim 1] Thermoplastic elastomer compositions containing:

(a) 10 to 90 weight percent of at least one of hydrogenated diene-series copolymers selected from the following groups (a-1), (a-2), and (a-3),

(a-1); hydrogenated diene-series copolymers having number average molecular weights of 50,000 to 600,000 wherein of block copolymer (A)-(B) comprising vinyl aromatic compound polymer block (A) and random copolymer block (B) of a conjugated diene polymer or vinyl aromatic compound and conjugated diene, block copolymer (A)-(B)-(C) further as needed containing tapering block (C) where the vinyl aromatic compound gradually increases as compared with the conjugated diene, and block copolymer (A)-(B)-(A) further containing vinyl aromatic compound polymer block (A), block copolymers which meet the following conditions (1) to (3);

(1) the weight ratio of (vinyl aromatic compound)/(conjugated diene) is from (5 to 60)/(95 to 40),

(2) the content of the bonded vinyl aromatic compound in component (A) and component (C) added as needed is from three to 50 weight percent of the entire monomers and the content

of the bonded vinyl aromatic compound in component (A) is at least three weight percent, and

(3) the vinyl bond content of conjugated diene portions of component (B) exceeds 40 percent, or block copolymers where the block copolymer units are bonded to polymer units comprising at least one polymer block of (A), (B), or (C) as described above through coupler residues so that polymer molecule chains are extended or ramified undergo hydrogenation to saturate at least 80 percent of the double bonds of the conjugated diene portions,

(a-2); hydrogenated diene-series copolymers having number average molecular weights of 40,000 to 700,000 wherein block copolymers containing one or more of polymer blocks (D), (E), and (F) in the molecules, respectively [Herein, (D) represents a polymer block mainly comprising a vinyl aromatic compound where the vinyl aromatic compound accounts for 90 weight percent or more, (E) represents a conjugated diene polymer block having a vinyl bond content of 30 to 70 percent, and (F) represents a polybutadiene polymer block having a vinyl bond content of 30 percent or less] and having a polymer block (D) content of 10 to 50 weight percent, a polymer block (E) content of 30 to 80 weight percent, and a polymer block (F) content of five to 30 weight percent or block copolymers where the block copolymer units are bonded to polymer units comprising at least one polymer block of (D), (E), or (F) as described above through coupler

residues so that the polymer molecule chains are extended or ramified undergo hydrogenation to saturate at least 80 percent of the double bonds of the conjugated diene portions, and (a-3): hydrogenated diene-series copolymers having number average molecular weights of 50,000 to 600,000 wherein block copolymers represented by block structures $[(G)-(H)-(G)]_p$ or $[(G)-(H)]_q$ made of polybutadiene polymer block (G) which has a vinyl bond content of 20 percent or less and polymer block (H) which is a conjugated diene polymer block or a vinyl aromatic compound-conjugated diene copolymer block and has a vinyl bond content of 25 to 95 percent in conjugated diene portions (herein p represents an integer of 1 or more and q represents an integer of 2 or more) or block copolymers where polymer molecular chains are extended or ramified by the block copolymer units through coupler residues undergo hydrogenation to saturate at least 80 percent of the double bonds of the conjugated diene portions,

(b) 10 to 90 weight percent of an ethylene-vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content of 10 weight percent or more, and

(c) zero to 35 weight percent of a polyolefin-series resin [Herein, (a) + (b) + (c) = 100 weight percent].

[0004]

[Means for Solving the Problems] The present invention provides thermoplastic elastomer compositions comprising:

(a) 10 to 90 weight percent of at least one of hydrogenated diene-series copolymers selected from the following groups (a-1), (a-2), and (a-3),

(a-1): hydrogenated diene-series copolymers having number average molecular weights of 50,000 to 600,000 wherein of block copolymer (A)-(B) comprising vinyl aromatic compound polymer block (A) and random copolymer blocks (B) of conjugated diene polymer or vinyl aromatic compound and conjugated diene, block copolymer (A)-(B)-(C) further as needed containing tapering blocks (C) where the vinyl aromatic compound gradually increases as compared with the conjugated diene and block copolymer (A)-(B)-(A) further containing vinyl aromatic compound polymer block (A), block copolymers which meet the following conditions (1) to (3),

(1) the weight ratio of (vinyl aromatic compound)/(conjugated diene) is (5 to 60)/(95 to 40),

(2) the content of the vinyl aromatic compound in component (A) and component (C) added as needed is from three to 50 weight percent of the entire monomers and the content of the bonded vinyl aromatic compound in component (A) is at least three weight percent, and

(3) the vinyl bond content of conjugated diene portions of

component (B) exceeds 40 percent, or block copolymers where the block copolymer units are bonded to polymer units comprising at least one polymer block of the above-described (A), (B), or (C) as described above through coupler residues so that polymer molecule chains are extended or ramified undergo hydrogenation to saturate at least 80 percent of the double bonds of the conjugated diene portions.

(a-2): hydrogenated diene-series copolymers having number average molecular weights of 40,000 to 700,000 wherein block copolymers containing one or more of polymer blocks (D), (E), and (F) in the molecules, respectively [Herein, (D) represents a polymer block mainly comprising a vinyl aromatic compound where the vinyl aromatic compound accounts for 90 weight percent or more, (E) represents a conjugated diene polymer block having a vinyl bond content of 30 to 70 percent, and (F) represents a polybutadiene polymer block having a vinyl bond content of 30 percent or less] and having a polymer block (D) content of 10 to 50 weight percent, a polymer block (E) content of 30 to 80 weight percent, and a polymer block (F) content of five to 30 weight percent or block copolymers where the block copolymer units are bonded to polymer units comprising at least one polymer block of (D), (E), or (F) as described above through coupler residues so that the polymer molecule chains are extended or ramified undergo hydrogenation to saturate at least 80 percent of the double bonds of the conjugated diene portions, and

(a-3): hydrogenated diene-series copolymers having number average molecular weights of 50,000 to 600,000 wherein block copolymers represented by block structures $[(G)-(H)-(G)]_p$ or $[(G)-(H)]_q$ made of polybutadiene polymer blocks (G) which has a vinyl bond content of 20 percent or less and polymer block (H) which is a conjugated diene polymer block or a vinyl aromatic compound-conjugated diene copolymer block and has a vinyl bond content of 25 to 95 percent in conjugated diene portions (herein p represents an integer of 1 or more and q represents an integer of 2 or more) or block copolymers where polymer molecular chains are extended or ramified by the block copolymer units through coupler residues undergo hydrogenation to saturate at least 80 percent of the double bonds of the conjugated diene portions,

(b) 10 to 90 weight percent of an ethylene-vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content of 10 weight percent or more, and

(c) zero to 35 weight percent of a polyolefin-series resin (herein, (a) + (b) + (c) = 100 weight percent).

[0024] The thermoplastic elastomer compositions of the invention can undergo crosslinking as needed according to known methods such as sulfur crosslinking, peroxide crosslinking, metal ion crosslinking, or silane crosslinking. Furthermore, additives used for ordinary thermoplastic elastomers can be added as needed to the thermoplastic elastomer compositions of the invention. Examples of the additives include plasticizers such as phthalate ester, softener for rubber, fillers or reinforcing agents such as silica, talc, and glass fiber, and moreover, antioxidants, ultraviolet light absorbers, antistatic agents, flame-retardants, lubricants, blowing agents, colorants, pigments, nucleating agents, and mixtures thereof. In addition, rubbery polymers such as SBR, NBR, BR, EPT, EPR, NR, IR, 1,2-polybutadiene, AR, CR, and IIR can be added as needed. Moreover, thermoplastic resins other than components (a) to (c) as described above, for example, diene-series resins, polyvinyl chloride-series resins, polyvinyl acetate-series resins, polycarbonate-series resins, polyacetal-series resins, polyamide-series resins, polyester-series resins, polyether-series resins, polysulfones, polyphenylene sulfides, and the like can be blended as needed.

[0026] The thermoplastic elastomer compositions of the invention can be used for various purposes by making the most of their excellent characteristics such as property of high-frequency welding, transparency, resistance to heat, resistance to impact, processing characteristics, pliable properties, low temperature characteristics, temperature dependence, compatibility, coating properties, printability, hot-press stamping, deep drawing properties, resistance to hot water, rubber elasticity, rubbery touch, flexibility, resistance to slip, and resistance to stress crack. For example, the thermoplastic elastomer compositions can be widely used (1) as sheets for meat and fish packing trays, vegetable and fruit packs, frozen dessert vessels, and the like, (2) as films for packaging food, daily miscellaneous goods, and industrial materials, and laminating various rubber products, resin products, cloths, and leather products, and for stretch tapes used for paper diaper, and the like, (3) for hoses, tubes, and belts, (4) for footgear such as sports shoes, leisure shoes, fashion sandals, and leather shoes, (5) for household appliances such as televisions, stereos, and cleaners, (6) for interior and exterior trim parts of automobiles such as bumper parts, body panels, and side seals, (7) as asphalt blending materials such as road pavement materials, waterproof sheets, and piping coatings, and (8) for other daily necessities, leisure goods, toys, industrial supplies, medical instruments, and the like.